

⑤① Int. Cl. ³ = Int. Cl. ²

Int. Cl. ²:

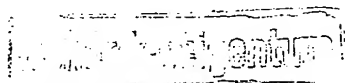
C 08 L 51/04

C 08 L 25/12

C 08 L 51/00

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



①①

Offenlegungsschrift 29 01 576

②①

Aktenzeichen:

P 29 01 576.7

②②

Anmeldetag:

17. 1. 79

④③

Offenlegungstag:

31. 7. 80

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Schlagzähe thermoplastische Kunststoffmassen

⑦①

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦②

Erfinder:

Heinz, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 6719 Weissenheim;
Swoboda, Johann, Dr., 6700 Ludwigshafen;
Priebe, Edmund, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;
Brandstetter, Franz, Dipl.-Chem. Dr., 6730 Neustadt

DE 29 01 576 A 1

DE 29 01 576 A 1

Patentansprüche

1. Mischung, bestehend im wesentlichen aus

5 (A) einer Hartkomponente aus einem oder mehreren Copolymerisaten von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril, wobei diese Copolymerisate 20 bis 40 Gew.% Acrylnitril einpolymerisiert enthalten,

10 (B) einem ersten Pfropfmischpolymerisat, das gebildet wird aus

(B₁) 40 bis 80 Gew.%, bezogen auf (B) eines Butadienpolymerisates mit einer mittleren Teilchengröße von 0,20 bis 0,45 μ m (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung), worauf

(B₂) 20 bis 60 Gew.%, bezogen auf (B) einer Mischung von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75 : 25 bis 65 : 35 aufgefropft ist,

(C) einem zweiten Pfropfmischpolymerisat das gebildet wird aus

25 (C₁) 40 bis 80 Gew.%, bezogen auf (C) eines vernetzten Acrylester-Polymerisates mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 0,05 bis 0,15 μ m (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung)

30 worauf

35

500/78 vG/sk 15.01.1979

030031/0068

3 12 1979 12 12 1979

(C₂) 20 bis 60 Gew.%, bezogen auf (C) einer Mischung von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75 : 25 bis 65 : 35 aufgefropft ist;

5

wobei in der Mischung ((A) + (B) + (C)) das Gewichtsverhältnis der Pfropfgrundlagen (B₁) und (C₁) im Bereich 70 : 30 bis 30 : 70 liegt und der Anteil der Summe der beiden Pfropfgrundlagen (B₁ und C₁) etwa 10 bis 35 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmischung ((A) + (B) + (C)) beträgt.

10

2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als erstes Pfropfmischpolymerisat (B) ein solches enthält, dessen Pfropfgrundlage (B₁) eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,26 bis 0,35 µm besitzt.

15

3. Mischung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als erstes Pfropfmischpolymerisat (B) ein solches enthält, welches aus 50 bis 60 Gew.%, bezogen auf (B), der Pfropfgrundlage (B₁) besteht, worauf 40 bis 50 Gew.% der Mischung von Styrol und Acrylnitril aufgefropft sind.

20

4. Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zweites Pfropfmischpolymerisat (C) ein solches enthält, dessen Pfropfgrundlage (C₁) einen mittleren Teilchendurchmesser (Gewichtsmittel) im Bereich von etwa 0,06 bis 0,08 µm besitzt.

25

30

35

030031/0066

5. Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zweites Pfropfmischpolymerisat (C) ein solches enthält, welches aus 70 bis 60 Gew.%, bezogen auf (C), der Pfropfgrundlage (C_1) besteht, worauf 30 bis 40 Gew.%, bezogen auf (C), der Mischung von Styrol und Acrylnitril aufgepfropft sind.
6. Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Pfropfmischpolymerisate (B) und (C) in der Mischung in solchen Mengen enthalten sind, daß das Gewichtsverhältnis der Pfropfgrundlagen (B_1) : (C_1) im Bereich von etwa 60 : 40 bis 50 : 50 liegt.
7. Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (A), (B) und (C) in solchen Mengen in der Mischung enthalten sind, daß der Anteil der beiden Pfropfgrundlagen (B_1) + (C_1) zusammen 15 bis 30 Gew.%, bezogen auf die Gesamt-Mischung ((A) + (B) + (C)), ausmacht.
8. Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Komponente (D) übliche Zusatz- und/oder Hilfsstoffe in gebräuchlichen und wirksamen Mengen enthält.
9. Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Komponente (D) ein Äthylen- und/oder Propylenoxidpolymerisat ist.
10. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als einen Zusatzstoff einen Farbstoff oder ein Farbpigment eingemischt enthält.

030031/0066

11. Verwendung der Mischung nach Anspruch 1 bis 10 zur
Herstellung von Formkörpern oder Formteilen.

5 12. Formkörper oder Formteile, hergestellt durch Spritz-
gußverarbeitung einer Mischung nach Anspruch 1 bis 10.

10

15

20

25

30

35

030031/0066

Schlagzähe thermoplastische Kunststoffmassen

Die Erfindung betrifft Mischungen aus mit kautschukartigen Polymerisaten schlagzäh modifizierten Styrol-Acrylnitril-
5 -Copolymerisaten, die thermoplastische Formmassen mit hoher Schlagzähigkeit, guter Oberflächenstruktur und guten Verarbeitungseigenschaften liefern.

Es ist bekannt, thermoplastisch verarbeitbare schlagzähe Formmassen herzustellen, indem man Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate durch Einarbeiten von Kautschuken modifiziert.
10 Dies geschieht im allgemeinen durch Pfropfmischpolymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart des Kautschuks sowie gegebenenfalls nachträglich Abmischen dieses
15 Pfropfproduktes mit einer separat hergestellten Hartkomponente, die im allgemeinen aus einem Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat besteht. Je nach Art des bei der Herstellung eingesetzten Kautschuks werden Formmassen mit unterschiedlichem
20 Eigenschaftsbild erhalten.

Bei den sogenannten ABS-Polymerisaten wird als Kautschuk zur Schlagfestmodifizierung Polybutadien verwendet. Die so erhaltenen Produkte besitzen eine gute Schlagzähigkeit, insbesondere auch bei sehr niedrigen Temperaturen. Derartige
25 schlagzähe Massen können sich durch optimale Kombination von Eigenschaften, die Zähigkeit, Fließfähigkeit und Oberflächen-glanz auszeichnen. Ein Verfahren was in technisch einfacher

030031/0066

Und wirtschaftlichen großtechnischem Maßstab durchführbare Weise ermöglicht, ist beispielsweise Gegenstand der DE-AS 24 27 960.

- 5 Es zeigte sich doch, daß derartige Massen zwar einen guten Oberflächenglanz jedoch eine relativ geringe Witterungs- und Alterungsbeständigkeit und teilweise eine inhomogene Oberfläche haben. Will man nicht nur schlagfeste, sondern gleichzeitig auch witterungs- und alterungsbeständige Pro-
- 10 dukte erhalten, müssen bei der Pffropfmischpolymerisation gesättigte Kautschuke eingesetzt werden. Als solche haben sich insbesondere die kautschukelastischen, vorzugsweise vernetzten Acrylsäureester-Polymerisate als geeignet erwiesen. Die entsprechenden Formmassen, die auch als ASA-Polymerisate be-
- 15 zeichnet werden, werden vornehmlich verwendet für Gartenmöbel, Boote, Schilder, Straßenlampenabdeckungen usw., wobei für viele Anwendungszwecke gefärbte Produkte, die einen leuchtenden und brillianten Farbeindruck geben, gewünscht werden.
- 20 Die Herstellung der witterungs- und alterungsbeständigen ASA-Polymerisate ist u.a. in der US-PS 3 055 859 und der DE-PS 12 60 135 beschrieben. Dabei wird zunächst das als Pffropfgrundlage dienende kautschukartige Acrylsäureester-Polymerisat durch Emulsionspolymerisation von Acrylsäure-
- 25 estern mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen hergestellt. Der dabei entstehende Latex hat einen mittleren Teilchendurchmesser im allgemeinen im Bereich $<0,15 \mu\text{m}$. Anschließend wird auf diesen Polyacrylsäureester-Latex ein Gemisch von Styrol und Acrylnitril aufgepfropft, wobei die Pffropfmisch-
- 30 polymerisation ebenfalls vorzugsweise in Emulsion durchgeführt wird. Zur Erzielung von ASA-Polymerisaten mit guten mechanischen Eigenschaften hat es sich als notwendig erwiesen, daß der als Pffropfgrundlage dienende Polyacrylsäureester-Kautschuk vernetzt ist, d.h., daß bei seiner
- 35

030031/0066

Herstellung die Acrylsäureester mit geringen Mengen von bifunktionellen, vernetzend wirkenden Monomeren copolymerisiert werden.

- 5 Es bestand die Aufgabe, solche Produkte zu schaffen, die eine gute Schlagzähigkeit, insbesondere auch bei niederen Temperaturen und gleichzeitig ein gutes Verarbeitungsverhalten zeigen. Es wurde nun gefunden, daß man schlagzähe thermoplastische Massen mit guter Schlagzähigkeit - auch
- 10 in der Kälte -, mit guten Verarbeitungseigenschaften und knotendem Aussehen der Oberfläche erhält, wenn man Massen einsetzt, die zwei verschiedenen Kautschuken, getrennt oder gemeinsam gepfropft, enthalten.
- 15 Gegenstand der Erfindung sind somit schlagzähe thermoplastische Massen, bestehend im wesentlichen aus
- (A) einer Hartkomponente aus einem oder mehreren Copolymerisaten von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril, wobei diese Copolymerisate 20 bis 40 Gew.%
- 20 Acrylnitril einpolymerisiert enthalten,
- (B) einem ersten Pfropfmischpolymerisat, das gebildet wird aus
- 25 (B₁) 40 bis 80 Gew.% bezogen auf (B) eines Butadienpolymerisates mit einer mittleren Teilchengröße von 0,20 bis 0,45 μ m (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung), worauf
- 30 (B₂) 20 bis 60 Gew.%, bezogen auf (B) einer Mischung von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75 : 25 bis 65 : 35 aufgepfropft ist,
- 35

030031/0066

(C) einem zweiten Pffropfmischpolymerisat das gebildet wird⁷
aus

5 (C₁) 40 bis 80 Gew.%, bezogen auf (C) eines vernetzten
Acrylester-Polymerisates mit einer Glasübergangs-
temperatur unter 0°C und einer mittleren Teilchen-
größe unter 0,15 µm (d₅₀-Wert der integralen Mas-
senverteilung) worauf

10 (C₂) 20 bis 60 Gew.%, bezogen auf (C) einer Mischung
von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis
75 : 25 bis 65 : 35 aufgepfropft ist;

15 wobei in der Mischung ((A) + (B) + (C)) das Gewichtsver-
hältnis der Pffropfgrundlagen (B₁) und (C₁) im Bereich
70 : 30 bis 30 : 70 liegt und der Anteil der Summe der bei-
den Pffropfgrundlagen (B₁ und C₁) etwa 10 bis 35 Gew.%, be-
zogen auf die Gesamtmischung ((A) + (B) + (C)) beträgt.

20 Die erfindungsgemäßen Mischungen können als weitere Komponen-
te (D) gegebenenfalls übliche Zusatz- und/oder Hilfsstoffe
in gebräuchlichen und wirksamen Mengen enthalten.

25 Die in den erfindungsgemäßen Mischungen enthaltene Komponen-
te (A) ist eine Hartkomponente aus einem oder mehreren Copo-
lymerisaten von Styrol und/oder α-Methylstyrol mit Acrylni-
tril. Der Acrylnitril-Gehalt in diesen Copolymerisaten der
Hartkomponente (A) soll 20 bis 40 Gew.%, bezogen auf das je-
weilige Copolymerisat der Hartkomponente, betragen. Zu die-
30 ser Hartkomponente (A) zählen auch wie weiter unten erläu-
tert, die bei der Pffropfmischpolymerisation zur Herstellung
der Komponenten (B) und (C) entstehenden freien, nicht ge-
pfropften Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei
der Pffropfmischpolymerisation für die Herstellung der Pffropf-
mischpolymerisate (B) und (C) gewählten Bedingungen kann es
35

030031/0066

möglich sein, daß bei der Pffropfmischpolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Hartkomponente (A) gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch nötig sein, die bei der Pffropfmischpolymerisation erhaltenen Produkte mit
5 zusätzlicher, separat hergestellter Hartkomponente (A) zu mischen.

Bei der separat hergestellten Hartkomponente (A) kann es sich um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat, ein α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder ein α -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat handeln. Diese Copolymerisate können einzeln oder auch in Mischung miteinander für die Hartkomponente eingesetzt werden, so daß es sich bei der Hartkomponente (A) der erfindungsgemäßen Mischungen beispielsweise um eine Mischung aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. In dem Fall, in dem die Hartkomponente (A) der erfindungsgemäßen Massen aus einer Mischung von einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/
20 Acrylnitril-Copolymerisat besteht, soll der Acrylnitril-Gehalt der beiden Copolymerisate tunlichst nicht mehr als 10 Gew.%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.%, bezogen auf das Copolymerisat, voneinander abweichen. Die Hartkomponente (A) der erfindungsgemäßen Massen kann jedoch auch nur aus einem
25 einzigen Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat bestehen, nämlich dann, wenn bei den Pffropfmischpolymerisationen zur Herstellung der Komponenten (B) und (C) als auch bei der Herstellung der zusätzlichen, separat hergestellten Hartkomponenten von dem gleichen Monomer-Gemisch aus Styrol und Acrylnitril ausgegangen wird.
30

Die Hartkomponente (A) kann nach den herkömmlichen Methoden erhalten werden. So kann die Copolymerisation des Styrols und/oder α -Methylstyrols mit dem Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wäßriger Emulsion durchgeführt werden.
35

030031/0066

Die Hartkomponente (A) hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 40 bis 100, insbesondere von 50 bis 85. Die Bestimmung der Viskositätszahl erfolgt analog DIN 53 726; dabei werden 0,5 g Material in 100 ml Dimethylformamid gelöst.

5

Die Herstellung des erfindungsgemäß einzusetzenden Pfropfmischpolymerisats (B) erfolgt in zwei Stufen. Hierzu wird zunächst die Pfropfgrundlage (B₁) hergestellt.

- 10 Zunächst wird in der Grundstufe ein Kautschuklatex auf herkömmliche Weise hergestellt. Der Grundkautschuk ist durch seine Glasatemperatur definiert, die unterhalb von -40°C, vorzugsweise unterhalb von -60°C liegen soll. Als Monomeres wird vorzugsweise Butadien allein verwendet. Da für manche
- 15 Zwecke Butadien-Styrol bzw. Butadien-Acrylnitril-Kautschuke Vorteile zeigen, können auch Monomeren-Gemische aus Butadien und Styrol bzw. Acrylnitril eingesetzt werden, die vorzugsweise zwischen 99 und 90 Gew.%, bezogen auf das Gemisch, Butadien enthalten.

20

- Die Polymerisation wird wie üblich bei Temperaturen zwischen 30 und 90°C durchgeführt, in Gegenwart von Emulgatoren, wie z.B. Alkalisalzen von Alkyl- oder Alkylarylsulfonaten, Alkylsulfaten, Fettalkoholsulfonaten oder Fettsäuren
- 25 mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen; vorzugsweise nimmt man Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Die Emulgatoren werden in Mengen von 0,3 bis 5, insbesondere von 1,0 bis 2,0 Gew.%, bezogen auf die Monomeren, verwendet. Es werden die üblichen Puffer-
- 30 salze, wie Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, verwendet.

- Ebenso werden die üblichen Initiatoren, wie Persulfate oder organische Peroxide mit Reduktionsmitteln verwendet, sowie
- 35 gegebenenfalls Molekulargewichtsregler, wie Mercaptane, Ter-

030031/0066

5 Benzene oder dimeres α -Methylstyrol, die am Anfang oder während der Polymerisation zugegeben werden. Das Gewichtsverhältnis Wasser zu Monomere liegt vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 1 : 1. Die Polymerisation wird so lange fortgesetzt, bis
10 mehr als 90 %, vorzugsweise mehr als 96 % der Monomeren polymerisiert sind. Dieser Umsatz ist im allgemeinen nach 4 bis 20 Stunden erreicht. Der dabei erhaltene Kautschuklatex hat eine Teilchengröße, die unterhalb von 0,20 μ m, vorzugsweise unter 0,15 μ m, liegt. Die Teilchengrößenverteilung solcher
15 Kautschuklatizes ist verhältnismäßig eng, so daß man von einem nahezu monodispersen System sprechen kann.

In der zweiten Stufe kann nun der Kautschuklatex agglomeriert werden. Dies geschieht z.B. durch Zugabe einer Dis-
15 persion eines Acrylesterpolymerisates. Vorzugsweise werden Dispersionen von Copolymerisaten von Acrylestern von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Äthylacrylat, mit 0,1 bis 10 Gew.% wasserlösliche Polymerisate bildenden Monomeren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure,
20 Acrylamid oder Methacrylamid, N-Methylolmethacrylamid oder N-Vinylpyrrolidon, eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein Copolymerisat aus 96 % Äthylacrylat und 4 % Methacrylamid. Die Agglomerierdispersion kann gegebenenfalls auch mehrere der genannten Acrylesterpolymerisate enthalten.

25 Die Konzentration der Acrylesterpolymerisate in der Dispersion soll im allgemeinen zwischen 3 und 40 Gew.% liegen. Bei der Agglomeration werden 0,2 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, Gewichtsteile der Agglomerierdispersion auf 100 Teile des
30 Kautschuklatex, jeweils berechnet auf Feststoffe, eingesetzt. Die Agglomeration wird durch Zugabe der Agglomerierdispersion zum Kautschuk durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Zugabe ist normalerweise nicht kritisch, im allgemeinen dauert sie etwa 1 bis 30 Minuten bei einer Temperatur zwischen 20 und 90°C, vorzugsweise zwischen 30 und 75°C.
35

030031/0066

Unter den genannten Bedingungen wird nur ein Teil der Kaut-
schukteilchen agglomeriert, so daß eine bimodale oder breite
Verteilung entsteht. Dabei liegen nach der Agglomeration im
allgemeinen mehr als 50, vorzugsweise zwischen 75 und 95 %
5 der Teilchen (Zahlen-Verteilung) im nicht agglomerierten Zu-
stand vor. Der mittlere Durchmesser der Kautschukteilchen
liegt zwischen 0,20 und 0,45 μm , vorzugsweise zwischen 0,26
und 0,35 μm . Der erhaltene agglomerierte Kautschuklatex ist
verhältnismäßig stabil, so daß er ohne weiteres gelagert und
10 transportiert werden kann, ohne daß Koagulation eintritt.

Zur Herstellung des Pffropfmischpolymerisats (B) wird dann in
einem zweiten Schritt in Gegenwart des so erhaltenen Latex
des Butadien-Polymerisats ein Monomeren-Gemisch aus Styrol
15 und Acrylnitril polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis
von Styrol zu Acrylnitril in dem Monomeren-Gemisch im Be-
reich von 75 : 25 bis 65 : 35, vorzugsweise bei 70 : 30, lie-
gen soll. Es ist vorteilhaft, diese Pffropfmischpolymerisa-
tion von Styrol und Acrylnitril auf das als Pffropfgrundlage
20 dienende Butadien-Polymerisat wieder in wäßriger Emulsion
unter den üblichen, oben aufgeführten Bedingungen durchzufüh-
ren. Die Pffropfmischpolymerisation kann zweckmäßig im glei-
chen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Her-
stellung der Pffropfgrundlage (B_1), wobei, falls notwendig,
25 weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das
aufzupfropfende Monomeren-Gemisch aus Styrol und Acrylnitril
kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehre-
ren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Poly-
merisation zugegeben werden. Die Pffropfmischpolymerisation
30 des Gemisch von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart des Buta-
dien-Polymerisats wird so geführt, daß ein Pffropfgrad von 20
bis 60 Gew.%, vorzugsweise von 40 bis 50 Gew.%, im Pffropf-
mischpolymerisat (B) resultiert. Da die Pffropfausbeute bei

35

030031/0066

Der Pffropfmischpolymerisation nicht 100 %ig ist, muß eine etwas größere Menge des Monomeren-Gemisches aus Styrol und Acrylnitril bei der Pffropfmischpolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pffropfgrad entspricht. Die Steuerung der Pffropfausbeute bei der Pffropfmischpolymerisation und somit des Pffropfgrades des fertigen Pffropfmischpolymerisats (B) ist jedem Fachmann geläufig und kann beispielsweise u.a. durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 ff.). Bei der Emulsions-Pffropfmischpolymerisation entstehen im allgemeinen etwa 5 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Pffropfmischpolymerisat, an freiem, ungepffropftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Der Anteil des Pffropfmischpolymerisats (B) in dem bei der Pffropfmischpolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der weiter unten angegebenen Methode ermittelt.

Die Herstellung derartiger Polymerisate wird beispielsweise in der DE-AS 24 27 960 beschrieben.

Die Herstellung der Komponente (C) erfolgt ebenfalls in zwei Stufen. Hier wird zunächst ein vernetztes Acrylester-polymerisat (C_1) hergestellt, auf das dann in einem zweiten Schritt Styrol und Acrylnitril zur Herstellung des Polymerisates (C) aufgepffropft wird.

Die Herstellung des erfindungsgemäß einzusetzenden Pffropfmischpolymerisates erfolgt nach den an sich bekannten Methoden in gebräuchlicher Art und Weise. Als Pffropfgrundlagen (C_1) dient ein vernetztes Acrylsäureester-Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C . Das vernetzte Acrylsäureester-Polymerisat soll vorzugsweise eine Glas-temperatur unter -20°C , insbesondere unter -30°C besitzen. Die Ermittlung der Glasübergangstemperatur des Acrylsäureester-Polymerisates kann z.B. nach der DSC-Methode (K.H. Illers,

030031/0066

Makromol. Chemie 127 (1969), S. 1) erfolgen. Für die Herstellung der Acrylsäureester-Polymerisate kommen insbesondere die Acrylsäurealkylester mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest
5 in Betracht. Als Acrylsäurealkylester, die zur Herstellung der Acrylsäureester-Polymerisate geeignet sind, seien besonders Acrylsäure-n-butylester und Acrylsäureäthylhexylester genannt. Die Acrylsäureester können bei der Herstellung der als Pfropfgrundlage dienenden Acrylsäureester-Polymerisate allein oder auch in Mischung eingesetzt werden.
10

Um vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate zu erhalten, wie sie als Pfropfgrundlagen (C_1) für die Herstellung der Pfropfmischpolymerisate C eingesetzt werden sollen, wird
15 vorzugsweise die Polymerisation der Acrylsäureester in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlagen eingesetzten gesamten Monomeren, eines copolymerisierbaren, mehrfunktionellen, vorzugsweise bifunktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren durchgeführt. Als solche bi-
20 oder mehrfunktionellen Vernetzungs-Monomeren eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch mehr, zur Copolymerisation befähigte äthylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert
25 sind. Geeignete Vernetzungs-Monomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat oder Diallylphthalat. Als besonders günstiges Vernetzungs-Monomeres hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenylalkohols erwiesen (vgl. DE-PS 12 60 135).
30

Die Herstellung des erfindungsgemäß einzusetzenden Pfropfmischpolymerisats (C) kann beispielsweise nach der in der DE-PS 12 60 135 beschriebenen Methode erfolgen. Hierzu wird
35 zunächst die Pfropfgrundlage (C_1) hergestellt, indem der oder die Acrylsäureester und das mehrfunktionelle, die

030031/0066

Vernetzung bewirkende Monomere, gegebenenfalls zusammen mit den weiteren Comonomeren, in wäßriger Emulsion in an und für sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 80°C polymerisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie z.B. Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen, verwendet werden. Vorzugsweise nimmt man die Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Es ist günstig, die Emulgatoren in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.%, insbesondere von 1 bis 2 Gew.%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage (C₁) eingesetzten Monomeren, einzusetzen. Im allgemeinen wird bei einem Wasser- zu Monomeren-Verhältnis von 2 : 1 bis 0,7 : 1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie z.B. Kaliumpersulfat, es können jedoch auch Redox-Systeme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage (C₁) eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt werden - z.B. Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat -, sowie 0 bis 3 Gew.% eines Molekulargewichtsreglers - wie Mercaptane, Terpene oder dimeres -Methylstyrol - bei der Polymerisation verwendet werden. Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so bestimmt, daß der erhaltene Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats einen d₅₀-Wert im Bereich von etwa 0,05 bis 0,15,µm, vorzugsweise im Bereich von 0,06 bis 0,08,µm besitzt.

030001/3086

Die Herstellung des Pffropfmischpolymerisates (C) wird dann in einem zweiten Schritt in analoger Weise wie die Herstellung des Pffropfmischpolymerisates (B) in Gegenwart des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisates mit einem Monomengemisch aus Styrol und Acrylnitril vorgenommen. Das Pffropfen erfolgt in analoger Weise, die bei der Herstellung des Pffropfpolymerisates (B) beschrieben.

Die Pffropfmischpolymerisation des Gemisch von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisates wird so geführt, daß ein Pffropfgrad von 70 bis 60 Gew.%, vorzugsweise von 30 bis 40 Gew.%, im Pffropfmischpolymerisat (C) resultiert. Da die Pffropfausbeute bei auch bei dieser Pffropfmischpolymerisation nicht 100 %ig ist, muß, wie unter (B) beschrieben, eine etwas größere Menge des Monomeren-Gemisches aus Styrol und Acrylnitril bei der Pffropfmischpolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pffropfgrad entspricht. Im übrigen gilt das bereits hierzu unter (B) ausgeführte. Der Anteil des Pffropfmischpolymerisats (C) in dem bei der Pffropfmischpolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der unten angegebenen Methode ermittelt.

Es ist aber auch möglich, ein Gemisch der Pffropfmischpolymerisate (B) und (C) in einem Arbeitsgang aus einem Gemisch der Pffropfgrundlagen (B_1) und (C_1) und der Mischung aus Styrol und Acrylnitril (B_2) und (C_2) herzustellen. Hierzu werden zunächst, wie oben beschrieben, die Pffropfgrundlagen (B_1) und (C_1) getrennt, z.B. in Form von Latices gemischt und mit Styrol und Acrylnitril (B_2) und (C_2) gepffropft. Das Pffropfen der Mischung der Pffropfgrundlagen erfolgt analog der zur Herstellung der Pffropfmischpolymerisate (B) und (C) beschriebenen Arbeitsweise.

Kunststoffmassen, die (A) und so hergestellten (B) und (C) Mischungen enthalten, zeichnen sich durch besonders gün-

030021/0066

stige mechanische und Verarbeitungseigenschaften aus.

Die Mischung der Hartkomponente (A) mit den bei der Pffropfmischpolymerisation zur Herstellung der Komponenten (B) und (C) erhaltenen Produkte zu den erfindungsgemäßen Massen kann so vorgenommen werden, daß ein Teil der Hartkomponente (A) zunächst mit Komponente (B), und der restliche Teil der Hartkomponente (A) zunächst mit der Komponente (C) gemischt wird, worauf anschließend die beiden Teilmischungen (A + B) und (A + C) zusammengegeben und vermischt werden. Es ist aber genauso möglich, zunächst die Komponenten (B) und (C) zu vermischen und in dieses Gemisch aus den beiden Pffropfmischpolymerisaten (B + C) anschließend die separat hergestellte Hartkomponente (A) einzumischen.

Zum Zwecke der Erfindung werden dabei die Komponenten (A), (B) und (C) in solchen Mengen und in solchen Verhältnissen miteinander gemischt, daß in der Gesamt-Mischung (A + B + C) die beiden als Pffropffgrundlage dienenden Butadien- bzw.

Acrylsäureester-Polymerisate (B_1) und (C_1) im Gewichtsverhältnis (B_1) : (C_1) von etwa 70 : 30 bis etwa 30 : 70 und vorzugsweise von 50 : 50 vorliegen, und weiterhin der Anteil der beiden als Pffropffgrundlage dienenden Polymerisate zusammen ($B_1 + C_1$) in der gesamten Mischung (A + B + C) 10 bis 35 Gew.%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.%, bezogen auf die Mischung (A + B + C), ausmacht.

Das Mischen der Komponenten (A), (B) und (C) kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen.

Wenn die Komponenten z.B. durch Emulsions-Polymerisation hergestellt worden sind, ist es z.B. möglich, die erhaltenen Polymer-Dispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisat-Gemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise geschieht jedoch das Mischen der Komponenten (A), (B) und (C) durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten notwendigenfalls zuvor aus der bei der Poly-

030031/0066

Merisation erhaltenen Lösung oder wäßrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wäßriger Dispersion erhaltenen Produkte der Pfropfmischpolymerisationen (Komponenten (B) und (C)) können auch nur teilweise entwässert werden und
5 als feuchte Krümmel mit der Hartkomponente (A) vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Pfropfmischpolymerisate erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Mischungen aus den Komponenten (A),
10 (B) und (C) können als weitere Komponente (D) alle Zusatz- und/oder Hilfsstoffe enthalten, wie sie für ABS- und ASA-Polymerisate üblich und gebräuchlich sind. Als solche Zusatz- und/oder Hilfsstoffe seien beispielsweise genannt: Füllstoffe, weitere verträgliche Kunststoffe, Farbstoffe
15 oder Pigmente, Antistatika, Antioxidantien, Flammenschutzmittel und Schmiermittel. Die Zusatz- und Hilfsstoffe werden in üblichen und wirksamen Mengen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis zu insgesamt etwa 30 Gew.%, bezogen auf die Mischung (A + B + C), eingesetzt.

20 Als Antistatika eignen sich z.B. Polyäthylenglykole, Polypropylenglykole und insbesondere Copolymere aus Äthylenoxid und Propylenoxid. Ferner kommen noch Salze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren oder äthoxylierte langkettige Alkylamine in Frage.
25

Es zeigte sich nun überraschend, daß die erfindungsgemäßen Formmassen ein optimales Eigenschaftsbild im Hinblick auf Schlagzähigkeit - auch in der Kälte - gutes Verarbeitungsverhalten und optimale Oberflächenstruktur sowie konstanten Aussehen der Oberfläche gespritzter Teile haben.
30

Die erfindungsgemäßen Massen lassen sich nach den für die Thermoplastverarbeitung üblichen Verfahren, wie z.B. Extrusion und Spritzgießen, zu den verschiedenartigsten Formkörpern, wie z.B. Gehäuse für Haushaltsgeräte, Telefone, Platten
35

030031/0066

ten, Rohre und Kinderspielzeug verarbeiten. Wie erwähnt, eignen sich die erfindungsgemäßen Massen dabei insbesondere zur Herstellung von farbigen Formteilen bzw. Formkörpern der genannten Art, wie sie insbesondere bei Gehäusen für Elektro-
5 geräte, Kinderspielzeug und Möbel Anwendung finden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Die in den Beispielen genannten Teile und Prozen-
te beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Ge-
10 wicht.

Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung wurde aus der integralen Massenverteilung nach der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere
15 250 (1972), Seiten 782-796, mittels einer analytischen Ul-
trazentrifuge bestimmt. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers ei-
ner Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichts-
prozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner
20 einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurch-
messer, der auch als d_{50} -Wert der integralen Massenvertei-
lung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser
definiert.

25 Die Ermittlung der Pfropfausbeute und somit des Anteils des
Pfropfmischpolymerisats in dem bei der Pfropfmischpolymeri-
sation erhaltenen Produkt erfolgte durch Extraktion dieses
Polymerisationsproduktes mit Methyläthylketon bei 25°C. Der
Pfropfgrad der Pfropfmischpolymerisate, d.h. der prozentuale
30 Anteil vom im Pfropfmischpolymerisat enthaltenen gepfropften
Styrol und Acrylnitril, ergibt sich am einfachsten aus der
elementaranalytischen Bestimmung von Stickstoff (aus Acryl-
nitril) und Sauerstoff (aus Acrylester) im Methyläthylketon
unlöslichen Gel. Die Viskositätszahl der Hartkomponenten
35 wurde, wie bereits beschrieben, in Dimethylformamid gemes-
sen. Die Kerbschlagzähigkeit und Schlagzähigkeit der Mas-

030031/0066

Sen wurde nach DIN 53 453 an gespritzten Normalkleinstäben bei 230, -20, -40, -60°C ermittelt. Die Spritztemperatur für die Normkleinstäbe betrug dabei 250°C.

5

Die Viskositätszahlen wurden in 0,5 %-iger Lösung in Dimethylformamid als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 25°C ermittelt.

10 BeispieleBeispiel 1 bis 10

15 Eine Hartkomponente (A) bestehend aus 35 Teilen Acrylnitril und 65 Teilen Styrol mit einer Viskositätszahl von 80 wurde durch kontinuierliche Lösungspolymerisation hergestellt.

Herstellung des Pfropfmischpolymerisates (B)

20 Durch die Polymerisation von 57,5 Teilen Butadien in Gegenwart von 0,6 Teilen tert. Dodecylmercaptan, 0,8 Teilen C₁₄-Na-Alkylsulfonat als Emulgator, 0,2 Teilen Kaliumperoxodisulfat und 0,2 Teilen Natriumpyrophosphat in 86 Teilen Wasser wurde bei 65°C in einem Autoklaven ein Polybutadienlatex hergestellt. Nach dem Druckabfall wurde die Polymeri-
25 sation beendet. Der Umsatz, bezogen auf Butadien war praktisch quantitativ. Die mittlere Teilchengröße der Polybutadienlatexteilchen lag bei 0,1 µm. Der erhaltene Latex wurde durch Zusatz von 23 Teilen einer Emulsion eines Copolymeren aus 96 Teilen Äthylacrylat und 4 Teilen Meth-
30 acrylamid mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-Teilen agglomeriert, wobei ein Latex mit einer mittleren Teilchengröße von 0,35 µm entstand. Nach Zusatz von 85 Teilen Wasser, 0,4 Teilen Na-C₁₄-Alkylsulfonat und 0,2 Teilen Kaliumperoxid-sulfat ließ man zur Herstellung des Pfropfmischpolymerisates
35 45 Teile eines Gemisches von Styrol und Acrylnitril (70/30) innerhalb von 4 Stunden bei 75°C unter Rühren zulaufen.

030031/0066

Der Umsatz, bezogen auf Styrol/Acrylnitril, war praktisch quantitativ. Der Pfropfgrad betrug 42,5°C. Die erhaltene Dispersion wurde mittels Calciumchlorid-Lösung gefällt. Das abgetrennte Pfropfmischpolymerisat wurde mit dest. Wasser gewaschen.

Herstellung des Pfropfmischpolymerisates (C)

10 Teile Acrylsäurebutylester und 0,6 Teile Tricyclodeceny-lacrylat wurden in 90 Teilen Wasser unter Zusatz von 10 0,7 Teilen Na-C₁₄-Alkylsulfonat und 0,2 Teilen Kaliumper-oxodisilfat unter Rühren innerhalb von 45 Minuten auf 65°C erwärmt. Nach dem Erreichen der Temperatur gab man eine Mischung von 50 Teilen Acrylsäurebutylester und 1,8 Teilen Tricyclodecenylacrylat innerhalb von 4 Stunden hinzu. Nach 15 Ende des Zulaufs wurde der Polymerisationsansatz noch 1 Std. bei 65°C gerührt. Der Feststoffgehalt der Polymerisatdis-persion betrug ca. 41 %. Nach Zusatz von 60 Teilen Wasser, 0,08 Teilen Dilauroylperoxid und 0,08 Teilen Kaliumperoxo-disulfat ließ man zur Herstellung des Pfropfmischpolymeri-sates 20 47 Teile einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (70/30) innerhalb von 4 Stunden bei 65°C unter Rühren zu-laufen. Der Umsatz, bezogen auf Styrol/Acrylnitril war praktisch quantitativ. Der Pfropfgrad lag bei ca. 40 %. Die erhaltene Dispersion des Pfropfmischpolymerisates wurde 25 durch Zusatz einer 0,75 %igen wäßrigen Calciumchloridlö-sung gefällt. Das abgetrennte Festprodukt wurde mit dest. Wasser gewaschen.

Mittels eines Mischextruders wurde eine Mischung von 60,6 30 Teilen der Hartkomponente (A), von 16,4 Teilen des Pfropf-mischpolymerisates (B) und von 23,0 Teilen des Pfropfmisch-polymerisates (C) hergestellt. Die Mischung enthielt ferner noch 1 Teil eines Äthylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 3000, 0,2 Teil 35 le eines phenolischen Antioxidans und 2 Teile Ruß mit einer

030031/0066

Spezifischen Oberfläche von $180 \text{ m}^2/\text{g}$ (bestimmt durch die Methode nach S.Brunauer, P.H.Emmett und E.Teller (J.Amer. Chem.Soc. 60, S. 309-319 (1938))).

- 5 Analog Beispiel 1 wurden Mischungen mit anderen Zusammensetzungen hergestellt. Die Anteile an (A), (B) und (C) sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Die Mischungen werden als Beispiele 2-10 bezeichnet.

10 Beispiel 11

Herstellung der Pfropfmischpolymerisatmischung (B) + (C)

Herstellung des Butadienpolymerisates (B_1)

- 15 Durch die Polymerisation von 25,5 Teilen Butadien in Gegenwart von 0,13 Teilen tert.Dodecylmercaptan, 0,3 Teilen C_{14} -Na-Alkylsulfonat als Emulgator, 0,08 Teilen Kaliumperoxodisulfat und 0,1 Teil Natriumpyrophosphat in 38 Teilen Wasser wurde bei 65°C in einem Autoklaven ein Latex hergestellt. Die Umsetzung wurde bei einem Feststoffgehalt von 40 % beendet.
- 20

- Die mittlere Teilchengröße der Polybutadienteilchen lag unter $0,1 \mu\text{m}$. Durch Zusatz von 10 Teilen einer Emulsion eines Copolymeren aus 96 Teilen Äthylacrylat und 4 Teilen Methacrylamid mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-Teilen wurde der erhaltene Latex agglomeriert, wobei ein Latex aus Polybutadien (B_1) mit einer mittleren Teilchengröße von $0,35 \mu\text{m}$ entstand. Der Dispersion wurden noch 0,2 Teile Na- C_{14} -Alkylsulfonat zugemischt.
- 25

30

Herstellung des Acrylesterpolymerisates (C_1)

- 3 Teile Acrylsäurebutylester und 0,3 Teile Tricyclodecenylacrylat wurden in 52 Teilen Wasser unter Zusatz von 0,34 Teilen Na- C_{14} -Alkylsulfonat, 0,1 Teil Kaliumperoxodisulfat, 35 0,1 Teil Natriumhydrogencarbonat und 0,05 Teilen Natrium-

030031/0060

Pyrophosphat 10 Minuten bei 60°C gerührt. Dann gab man im Verlauf von 3,5 Stunden 30 Teile Acrylsäurebutylester und 1,2 Teile Tricyclodecenylacrylat bei 60°C hinzu. Nach Zulaufende wurde noch 2 Stunden bei 60°C gerührt. Der Feststoffgehalt der Dispersion des Acrylesterpolymerisates (C₁) lag bei 40 %.

74 Teile der Dispersion des Butadienpolymerisates (B₁) und 87 Teile der Dispersion des Acrylesterpolymerisates (C₁) wurden gemischt. Zu dieser Dispersionsmischung wurden 75 Teile Wasser, 0,09 Teile Dilauroylperoxid und 0,09 Teile Kaliumperoxidsulfat gegeben. Dazu ließ man im Verlaufe von 2 Stunden 45 Teile einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (70/30) bei 65°C zulaufen. Nach einer Polymerisationszeit von 2 Stunden wurde die erhaltene Pfropfdispersion mit Calciumchlorid gefällt. Das abgetrennte Gemisch aus den Pfropfmischpolymerisaten (B) und (C) wurde mit dest. Wasser gewaschen. Der Pfropfgrad lag bei 40 %.

39 Teile dieser Mischung aus (B) und (C) wurden über einen Extruder mit 61 Teilen der Hartkomponente (A) miteinander vermengt. Die Mischung enthielt ferner noch 1 Teil eines Äthylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 3000, 0,2 Teile eines phenolischen Antioxidans und 2 Teile Ruß mit einer spezifischen Oberfläche von 180 m²/g (bestimmt nach einer Methode von S.Brunauer, P.M.Emmett, E.Teller, J.Amer.Chem.Soc. 60, S. 309-319 (1938)).

Analog Beispiel 11 wurden Mischungen mit anderen Zusammensetzungen hergestellt. Die verwendeten Anteile der Komponenten (A), (B) und (C) sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Die Mischungen werden als Beispiele 12-20 bezeichnet. Beispiele a, b, c, d sind Vergleichsbeispiele.

030000/1086

Die erfindungsgemäßen Mischungen 1-20 zeigen ein verbessertes Verarbeitungsverhalten und bilden Formteile mit einer von Inhomogenitäten freien Oberfläche:

- 5 50 g der Mischungen 1-20, a, b, c und d wurden auf ein Laborwalzwerk (225 x 10 mm; Fa. Berstorff) aufgebracht und 5 Minuten bei 200°C verwalzt. Die Proben aus den erfindungsgemäßen Mischungen ergaben eine homogen ausgebildete Schmelze im Walzenspalt und ein völlig dippen- und streifenfreies
10 Walzfell, wogegen bei den Mischungen a und c eine ungleichmäßige Schmelze und ein Walzfell mit einer unregelmäßigen, dippenreichen Oberfläche beobachtet wurde. Die Mischungen aus den Vergleichsbeispielen b und d ergaben zwar Probekörper mit einwandfreier Oberfläche, die mechanischen Werte in
15 der Kälte waren aber unbefriedigend (Tabelle 2).

20

25

30

35

030001/0006

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle 1: Zusammensetzung der Mischungen

	Beispiel (erfindungs- gemäß)	St	AN	Hartkomponente (A)	
				Viskositäts- zahl	Teile (A) in der Mischung
5					
10	1	65	35	80	60,6
	2	65	35	55	62,5
	3	65	35	80/55 (1:1)	62,5
	4	65	35	80	67
15	5	65	35	80	67
	6	65	35	80	62,5
	7	65	35	80	62,5
	8	75	25	80	67
20	9	65	35	80	62,5
	10	65	35	80	62,5

25

30

35

030001/0000

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle 1 - Forts.

5	Beispiel (erfindungs- gemäß)	Pfropfmischpolymerisat (B)			
		Butadien- polymeri- sat (B ₁) Gew.-% ¹	d ₅₀ [µm] (agglo- merier- ter Kau- tschuk	aufge- pfropf- te Mo- nomere (B ₂) Gew.-% ²	Gew.- an- teil Acryl nitril in der Pfropf- hülle
10	1	57,5	0,35	42,5	30
	2	57,5	0,35	42,5	30
15	3	57,5	0,35	42,5	30
	4	55	0,35	45	30
	5	55	0,35	45	30
	6	57,5	0,35	42,5	30
20	7	57,5	0,35	42,5	25
	8	55	0,35	45	30
	9	50	0,35	40	30
	10	60	0,35	40	30
25					

30

35

030031/0066

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle 1 - Forts.

5	Beispiel (erfindungs- gemäß)	Pfropfmischpolymerisat (C)				Tle (C) in der Mischg.
		Acrylester- Polymerisat Gew.-%	d ₅₀ [µm]	aufgepfropf- te Monomere (C ₂) Gew.-%	Gew.-An- teil Acrylni- tril in der Pfropf- hülle	
10	1	60	0,08	40	30	23,0
	2	60	0,08	40	30	21,5
	3	60	0,08	40	30	21,5
15	4	60	0,08	40	30	20
	5	60	0,08	40	30	13
	6	60	0,08	40	25	21,5
	7	60	0,08	40	25	21,5
20	8	60	0,08	40	30	15
	9	60	0,08	40	30	15
	10	55	0,08	45	30	15

030031/0066

ORIGINAL, INSPECTED

Tabelle 1 - Forts.

5	Beispiel (erfindungs- gemäß)	St	Hartkomponente (A)		Teile (A) in der Mischung
			AN	Viskositäts- zahl	
10	11	65	35	80	61,0
	12	65	35	80	62,5
	13	65	35	80	62,5
	14	65	35	80	62,5
	15	65	35	80/55 (1:1)	62,5
15	16	65	35	80	62,5
	17	65	35	80	62,5
	18	65	35	80	62,5
	19	65	35	80	67
20	20	75	25	80	67
25	nicht erfin- dungsgemäß				
	a	65	35	80	62,5
	b	65	35	80	62,5
	c	65	35	80	62,5
	d	65	35	80	62,5
30					

35

030031/2066

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle 1 - Forts.

Beispiel (erfindungs- gemäß)	Butadienpo- lymerisat (B ₁)		Acrylesterpo- lymerisat (C ₁)		Pffropfmischpolymerisat aufgepfropf- te Monomere (B ₂) + (C ₂)		Gew.-Anteil Acrylnitril in der Pffropfhülle		Teile (B) + (C) in der Mischung
	Gew.-%	d ₅₀ /µm	Gew.-%	d ₅₀ /µm	Gew.-%	d ₅₀ /µm	Gew.-%	d ₅₀ /µm	
11	25,5	0,35	34,5	0,08	40	0,08	30	0,08	39
12	30	0,35	30	0,08	40	0,08	30	0,08	37,5
13	42	0,35	18	0,08	40	0,08	30	0,08	37,5
14	18	0,35	42	0,08	40	0,08	30	0,08	37,5
15	30	0,35	30	0,08	40	0,08	30	0,08	37,5
16	30	0,35	25	0,08	45	0,08	30	0,08	37,5
17	25	0,35	30	0,08	45	0,08	30	0,08	37,5
18	30	0,35	30	0,08	40	0,08	25	0,08	37,5
19	30	0,35	30	0,08	40	0,08	30	0,08	33
20	30	0,35	30	0,08	40	0,08	30	0,08	33

030001/0006

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle 1 - Forts.

5	Beispiel (nicht erfindungsgemäß)	Pfropfmischpolymerisat (B)				Teile (B) in der Mischung
		Butadien- polymeri- sat (B ₁) Gew.-%	d ₅₀ /um (agglo- merier- ter Kau- tschuk	aufge- pfropf- te Mo- nomere (B ₂) Gew.-%	Gew.- Anteil Acryl- nitril in der Pfropf- hülle	
10	a	57,5	0,35	42,5	30	37,5
	b	57,5	0,35	42,5	30	3,5
	c	57,5	0,35	42,5	30	34

15

20

25	Beispiel (nicht erfindungsgemäß)	Pfropfmischpolymerisat (C)				Teile (C) in der Mischung
		Acryl- ester- poly- meri- sat Gew.-%	d ₅₀ /um	aufge- pfropf- te Mo- nomere (C ₂) Gew.-%	Gew.-An- teil Acrylni- tril in der Propf- hülle	
	b	60	0,08	40	30	34
	c	60	0,08	40	30	3,5
	d	60	0,08	40	30	37,5

30

35

030031/0066

Tabelle 2

Beispiel erfin- dungsge- mäß	Schlagzähigkeit kJ/m ²		Kerbschlagzähigkeit kJ/m ²		
	23°C	0°C	-20°C	0°C	-60°C
1	n.g.	50,8	32,9	25,0	14,2
4	n.g.	50,2	29,6	23,2	13,4
5	n.g.	75,2	40,6	30,3	19,8
6	n.g.	50,6	33,1	24,7	13,9
7	n.g.	50,2	31,9	24,8	14,0
8	n.g.	58,2	37,4	28,5	16,2
9	n.g.	70,2	39,4	32,2	20,3
10	n.g.	69,5	38,2	29,9	19,0
11	n.g.	n.g.	113,0	90,4	44,6
12	n.g.	n.g.	90,9	90,4	45,0
13	n.g.	n.g.	n.g.	80,0	61,2
14	n.g.	n.g.	78,6	33,8	17,5
16	n.g.	n.g.	89,1	44,6	25,4
17	n.g.	n.g.	80,3	61,1	29,2
18	n.g.	n.g.	98,7	86,8	43,5
19	n.g.	n.g.	69,8	62,7	24,5
20	n.g.	n.g.	72,5	64,2	24,0
nicht er- findungs- gemäß					
b	n.g.	50,4	33	20,4	12,2
d	n.g.	45,9	32,0	18	10,2

+ nicht gebrochen

0300001/00006